

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Füüsika Instituut

Anne-Mai Pall

**DEFEKTIDE VISUALISEERIMINE GRAFEENIS  
NANOTEEMANTIDE ABIL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: PhD Sven Lange

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2015

# Sisukord

Sissejuhatus .....	3
Kirjanduse ülevaade .....	4
Grafeen.....	4
Grafeenis esinevad defektid .....	4
Nanoteemantide omadused ja kasutamine .....	5
N-V tsentrid.....	6
Kolloidlahuste tekitamine ja kontroll zeeta potentsiaaliga .....	8
Zeeta potentsiaal.....	8
Eksperimentaalne osa .....	10
Nanoteemantide töötlus.....	10
Grafeeni töötlus.....	10
Objektide valmistamine .....	11
Skanneeriv elektronmikroskoop (SEM).....	12
Optiline mikroskoopia.....	13
Katsetulemused ja analüüs .....	15
Nanoteemantide eelistatud paiknemine .....	15
Nanoteemantide kiirguspilt .....	16
Kokkuvõte .....	18
Summary.....	19
Viited .....	20

## Sissejuhatus

Nanoteemantide fotostabiilsus, hea sobivus bioloogiliste kudedega ja võimalus nendega toatemperatuuril opereerida annavad neile eelise teiste samalaadsete materjalide ees. [1]

N-V tsentreid sisaldavad nanoteemandid on laialt kasutust leidnud nii biofüüsikas kui materjaliteaduses, seda näiteks optiliste marketite, nanovalgusallikate kui ka nanodetektoritena.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida nanoteemantide kasutamist grafeeni defektide visualiseerimisel. Selleks katsetati võimalust katta grafeeni pind monodispergeeritud nanoteemantide kihiga, vaadeldi nanoteemantides asuvate N-V tsentrite luminesentsentspilti ning analüüsiti selle korrelatsiooni defektidega grafeeni pinnal. Monodispergeeritud nanoteemantide kihi kandmiseks grafeenile modifitseeriti eelnevalt nii nanoteemantide enda kui ka grafeeni pinna zeeta potentsiaali. Sellel meetodil soovitud tulemuste saamist on uuritud juba 2004. aastat alates, siiani on alusmaterjalidena edukalt kasutust leidnud näiteks  $\text{SiO}_2$  [18], Si ja grafiit, kuid grafeeniga tehtud katsete kohta andmed puuduvad. Kuigi on leitud, et grafeen kustutab fluorestsentsi [15][16][17] ning üksikust N-V tsentrist toimub energia ülekanne grafeeni pinnale [19], ei ole palju teada grafeeni mõjust suuremates nanoteemantides asuvate N-V tsentrite luminesentsentsile, seega uuriti käesolevas töös ka seda aspekti. Katsete teostamisel kasutati plasmatöötlust, fotoluminesentsmikroskoopiat ning skanneerivat elektronmikroskoopiat.

# Kirjanduse ülevaade

## Grafeen

Grafeen on süsiniku aatomitest koosnev ühe aatomi paksune materjal. Süsiniku aatomid grafeenis on paigutunud heksagonaalselt. Tegemist on väga vastupidava ja hea elektrijuhtivusega materjaliga, mistõttu on grafeenile ja selle teisenditele (süsiniknanotorud ja fullereenid) pakutud välja palju teoreetilisi kasutusalasid. Grafeen on väga kerge ja optiliselt peaaegu täielikult läbipaistev, neelates kõigest 2.3% sellele langenud valgusest. Varem arvati, et kahedimensioonilised kristallid on termiliselt ebastabiilsed, kuid 2004. aastal suudeti esimest korda eraldada üks grafiidi aatomkiht ehk ühekihiline grafeen. Alates sellest ajast on grafeen olnud kõrgendatud tähelepanu all füüsikas, keemias ning materjaliteaduses ning 2010. aastal autasustati grafeeni avastajaid Andre Geimi ja Konstantin Novoselovit nende töö eest Nobeli preemiaga.

Esialgu eraldati grafeeni mikromehaanilisel meetodil, mis on paremini tuntud teibimeetodi nime all [7] ja on siiani üks lihtsamaid viise grafeeni saamiseks, kuid selle kõrval on arenenud ka teisi tootmismeetodeid, näiteks on tänapäeval on võimalik toota ka suuremaid lehti kasvatades grafeeni mingile aluspinnale või grafeenihelveste kombineerimisel [8]. Kuna aga suuremõõtmelisi defektivabu grafeenilehti on väga raske toota, ei ole grafeen hetkel palju tööstuslikku kasutust leidnud. Sellegipoolest on grafeen atraktiivne materjal ning nii grafeeni enda omaduste, defektide kui ka teiste ainetega interakteerumise uurimine on jätkuvalt päevakajaline.

## Grafeenis esinevad defektid

Grafeenis esinevatel defektidel on grafeeni omadustele suur mõju. Defektid kutsuvad esile magnetismi [13], nõrgemad keemilised sidemed defektide ümbruses vähendavad grafeeni soojusjuhtivust ning üldist mehaanilist vastupidavust. [11] Samuti muudavad defektid grafeeni elektrijuhtivust, mistõttu on grafeenis leiduvate defektide kindlaks tegemine

aktuaalne. Mitmete punktdefektide esinemise tulemusena võib grafeeni võre nõrgeneda ning on kalduvus aukude ja mõrade tekkeks. Levinuimad punktdefektid grafeenis on järgmised:

**Stone-Walesi defekt** on punktdefekt, mille esinemisel aatomid grafeenis paigutuvad mitteheksagonaalselt. Neli heksagonaalselt võret grupeeruvad ümber kaheks pentagonaalseks ning kaheks heptagonaalseks võreks ühe C-C rotatsiooni tulemusena. Stone-Walesi defekt ei ole stabiilne, kui see on tekkinud temperatuuril alla 1000 °C. Üheks Stone-Walesi defekti tekkepõhjuseks võib olla elektronkokkupõrge. [11]

**Üheaatomilised vakantsid** on lihtsaimad grafeenis esinevad võredefektid. Sellise defekti esinemisel moodustuvad viie- ja üheksa-aatomiline võre. Kuigi sellise defekti tekkeenergia on kõrge (7.5 eV), on defekti migratsioonibarjäär selline (1.3 eV), mis võimaldab spontaanset ümberpaigutumist grafeenis juba 100 - 200 °C juures. [11] Üheaatomiliste vakantsidele ioon- või elektroni kiirguse suunamine aitab kaasa sarnaste defektide tekkele, mis omakorda viib lõpuks aukude tekkeni.

**Mitmeaatomilised vakantsid** võivad tekkida kas mitme Stone-Wallsi defekti ühendumisel või aatomvõrest mitme aatomi eemaldamisel. Energeetiliselt on soositumad paarisarvulised vakantsdefektid, mis võimaldavad süsinikuaatomite ümberpaiknemist nii, et grafeenvõre jääb üldiselt koherentseks, kuigi esinevad väiksemat sorti häiritused. Paaritu arvuliste vakantside korral jääb võresse vaba side. [12]

**Ühedimensioonilised defektid** esinevad tihti erineva kristallilise orientatsiooniga grafeenialade piiril. Grafeeni osakesed võivad olla erineva orientatsiooniga, kui grafeeni kasvatakse metallist aluspinnale. [11] Ühedimensioonilisi defekte võib vaadelda kui punktdefektidest koosnevat rida.

Lisaks punktdefektidele võib grafeenis kasvatusprotsesside käigus tekkida väiksematel aladel mitmekihilisus. Kõige levinum on kahekihiline grafeen kui defekt. Kahekihilisel grafeenil on mitmeid ühekihilisega sarnaseid omadusi, nagu näiteks hea elektri- ning soojusjuhtivus, mehaaniline tugevus ja paindlikkus ning optiline läbipaistvus. [14] Kahekihilise grafeeni kihtide aatomid võivad asetseda omavahel nihkes (nn. AB konfiguratsioon) või kohakuti (AA konfiguratsioon). Peamine eelis ühekihilise grafeeni ees on kahekihilise energialõhe kohandatavus, mistõttu võib mitmekihiline grafeen ühekihilisest rohkem kasutust leida elektroonilistes seadmetes. [14]

## Nanoteemantide omadused ja kasutamine

Teemanti nanoosakestel ehk nanoteemantidel on väga erinevad tekkeprotsessid. Neid võib leida nii meteoriitides, mis ületavad vanuselt Päikesesüsteemi, protoplanetaarsetes udukogudes, planeetidevahelises tolmus kui ka maakoore vanemates kihtides. [9] Looduslike nanoteemantide uurimine annab olulist teavet mitmete geoloogiliste ja astrofüüsikaliste probleemide lahendamiseks. Lisaks sellele on nanomõõtmelised teemandid huviobjektid nanotehnoloogilisest vaatepunktist, kuid nanotehnoloogia ja nanoteadus tegelevad pigem laboritingimustes loodud nanoteemantidega.

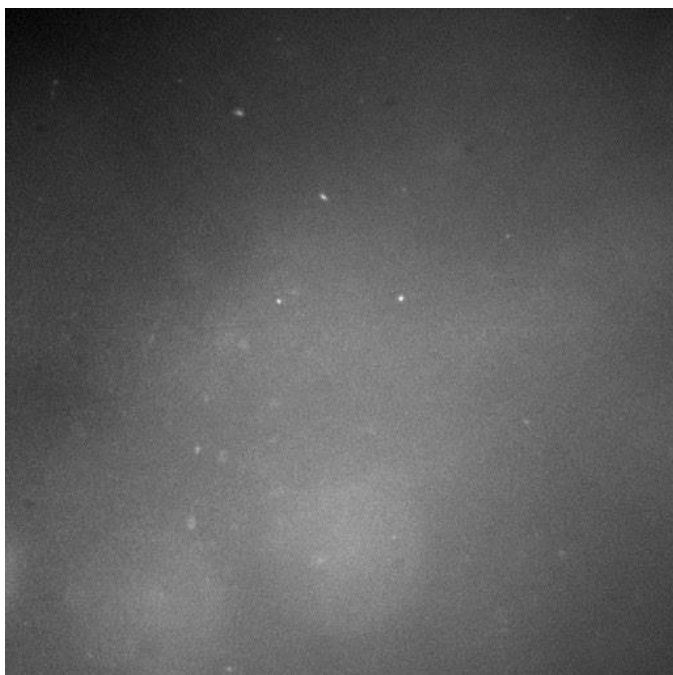
Nanoteemandid on laialt kasutust leidnud bioloogias, materjaliteaduses ja meditsiinis. Neil on väga head mehaanilised ja optilised omadused, suur kokkupuutepindala ning hea sobivus bioloogiliste materjalidega. Nanoteemandid ei ole mürgised, mistõttu on need väga hästi sobivad in vivo katseteks [3] ja rakendusteks, näiteks ravimite kandemolekulidena. Nanoteemantide külge on võimalik kinnitada mitmeid erinevaid funktsionaalseid rühmi nii, et nanoteemanti enda omadused seejuures ei muutu. [1] Tootmiseks on mitmeid erinevaid meetodeid, millest levinuim on detonatsioon, mille käigus õhatakse TNT (trinitrotolueen) ja RDX (Research Developed Explosive, tsüklotrimetüleentrinitramiin) segu ja hilisema keemilise puhastamise läbi saadakse u. 5 nm läbimõõduga puhtad teemantosakesed.

Puhtuse järgi võib eristada nelja tüüpi teemante: Ia, Ib, IIa ja IIb. I tüüpi teemantide peamiseks defektiks on lämmastikuaatomid, II tüüpi teemantides puuduvad mõõdetavad lämmastikudefektid, a tüüpi teemantides on defekte vähe, b tüüpi teemantides on need väga levinud. Kuigi looduslikud Ib tüüpi teemandid on kättesaadavad ja defektide rohkuse poolest N-V (nitrogen - vacancy - ingl. k. lämmastik - auk) tsentrite uurimiseks sobivad, eelistatakse eksperimentides sünteetilisi teemante, kuna nendes on võimalik defektide hulka ja korrastatust kontrollida. [4]

### N-V tsentrid

N-V tsentrid on teemandis esinevad punktdefektid, mis koosnevad lämmastiku aatomi ja võrevakantsi paarist. Tegemist on levinuima ja enim kasutust leidnud defektiga teemandis. Avastatud on defekti kaks erineva laenguga seisundit, N-V<sup>-</sup> ja N-V<sup>0</sup>. Lämmastiku aatomil

on viis valentsielektroni, kolm neist moodustavad sidemed ümbritsevate süsinikuaatomitega, ülejäänud kaks jäävad paardumata. Vakantsis on kolm vaba elektroni, millest kaks moodustavad sideme lämmastikuga. N-V<sup>-</sup> seisundi korral on vakantsis lisaks veel üks elektron, mis moodustab ühega vabadest elektronidest paari. Käesolevas töös kasutame nanoteemante, milles esinevad peamiselt N-V<sup>-</sup> tsentrid.



**Joonis 1:** Fotoluminestseeruvad N-V tsentrid nanoteemanteid sisaldavas vesilahuses klaasist alusel 532 nm laseri ergastusega (vaadeldud läbi laseri valgust blokeeriva dikromaatse peegli)

Kunstlikult on teemandis N-V tsentreid võimalik tekitada kõrge energiaga osakestega kiiritamisel ja seejärel lõõmutamisel temperatuuridel 600 - 800° C. Lõõmutamisel tekkinud vakantsid liiguvad teemandis ringi ja püütakse lõksu lämmastiku aatomite poolt, mis teemandis alati esinevad. [1] Teine meetod N-V tsentrite tekitamiseks on puhtasse IIa tüüpi substraati lämmastiku aatomite viimine.

N-V tsentrid on leidnud rakendust paljudest valdkondades biofüüsikast arvutiteaduseni. Enimkasutatud omaduseks on N-V tsentrite fotoluminestsents, mida on võimalik detekteerida juba üksikust N-V tsentrast. N-V tsentrid on üksikmolekuli kiirgurid, mis tähendab, et korraga võivad nad neelata ja kiirata vaid ühe footoni. Fotoluminestsents ergastub laias neeldumisribas vahemikus ~450 kuni 600 nm, millele vastab üldjuhul lai

kiirgusriba lainepikkuste vahemikus 600-800 nm. [3] Lisaks sellele on N-V tsentritel suur fotostabiilsus. [3] Erinevalt paljudest teistest ühe molekuli kiirguritest, mis pleegivad pärast  $10^6$ - $10^9$  footoni kiirgamist, ei ole toatemperatuuril N-V tsentrite pleekimist täheldatud. Fotostabiilsuse tõttu on N-V tsentrid laialdast kasutust leidnud just biomarkeritena. Kuna N-V tsentrid võivad korruga kiirata ja neelata ainult ühe footoni, võib neid käsitleda kvantbittidena, lisaks sellele on N-V tsentrite spinni relaksatsiooniaeg toatemperatuuril võrreldes alternatiividega väga pikk, mistõttu on neil potentsiaali leida kasutust kvantefektidel põhinevas elektroonikas. [4]

## **Kolloidlahuste tekitamine ja kontroll zeeta potentsiaaliga**

Teemanti nanoosakeste kasutamiseks peab olema võimalik kontrollida nii üksiku osakese kui ka suurte hulkade omadusi, et tagada lahuse stabiilsus. Mõlemal juhul sobivad selleks erinevad kolloidlahused ja seetõttu on oluline teada, kuidas teemantosakesed nendes lahustes käituvad. Kolloidideks nimetatakse lahuseid, milles väikeste mõõtmetega osakesed täieliku lahustumise asemel on ühtlaselt jaotunud. Osakesed kolloidlahuses on mõõtmetega 1 kuni 1000 nm.

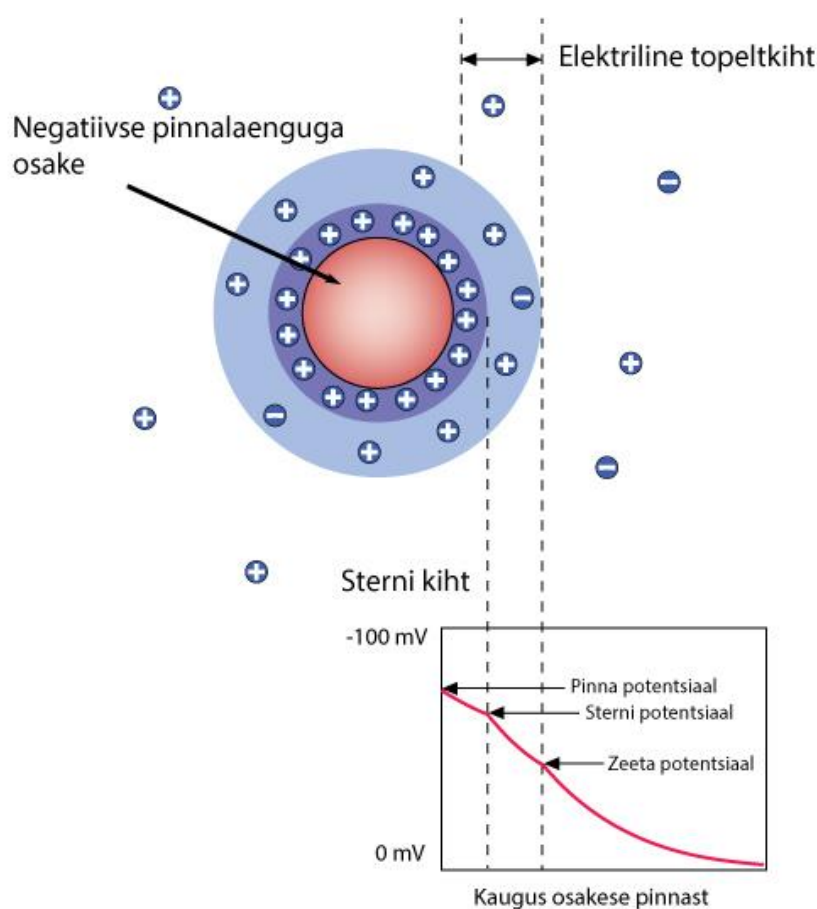
Lahus loetakse kolloidiks, kui selles olevad osakesed ei setti või vaadeldavaks seetimiseks kuluv aeg on väga pikk. Seda, kui kaua lahus kolloidses olekus püsib, enne kui osakesed hakkavad teineteise poole tõmbuma ja settima, kirjeldab kolloidne stabiilsus. Nanoteemantide kolloidne stabiilsus on madal [5], mis tähendab, et neile on omane lahustes monodispersiooni asemel moodustada osakeste kogumeid ehk aklomeraate. Monodispersiooni saavutamine on seda lihtsam, mida suurem on kasutatavate osakeste elektrostaatiline zeeta potentsiaal. Suurem zeeta potentsiaal tähendab, et osakeste vahelised tõukejõud on tugevamad ning aklomeraatide moodustumine ja mitmekihilisus on väiksema tõenäosusega.

## **Zeeta potentsiaal**

Zeeta potentsiaaliks nimetatakse elektrokineetilist potentsiaali kolloidlahustes. Lahuses osakest ümbritseva vedelikukihi võib jagada kaheks – sisemine ehk Sterni kiht, kus ioonid



on omavahel tugevalt seotud ja välimine (difuusne) kiht, kus nendevahelised seosed on nõrgemad. Välimise kihi sisse jääb piirkond, kus osakesed ja ioonid moodustavad stabiilse üksuse. Kui osake nt. gravitatsiooni mõjul liigub, liigutavad seda piirkonna ioonid, väljapoole jäävad ioonid jäävad lahustisse. Selle piirkonna potentsiaali tuntakse kui zeeta potentsiaali. [6] Teisisõnu on zeeta potentsiaal potentsiaalide erinevus dispersioonivedeliku ja osakese pinnal oleva statsionaarse vedelikukihi vahel. Zeeta potentsiaal näitab kolloidlahuste stabiilsust - mida suurem absoluutväärtus on zeeta potentsiaalil, seda stabiilsem on lahus ja seda väiksem on aklomeraatide tekkimise tõenäosus



**Joonis 2:** Zeeta potentsiaal

Tugeva samamärgilise zeeta potentsiaaliga osakesed tõukavad üksteist eemale ja aklomeraate tekib vähem. Nanoteemantide loomulik kolloidne stabiilsus on madal, mistõttu neist valmistatud lahused ei ole stabiilsed. Stabiilsuse saavutamiseks erineva pH tasemega lahustes on vajalik nanoteemantide eelnev lõõmutamine vesiniku- või hapnikukeskkonnas. [2] Hapnikuplasma kasutamine on eelistatud, kui tegemist on N-V

tsentreid sisaldava teemantiga, kuna hapnikurühmad suurendavad juba negatiivse pinna negatiivsust ja suurendavad seega osakestevahelist tõukejõudu ning kolloidi stabiilsust. [5] Lõõmutuse tulemusena omandavad teemandiosakesed tugeva samamärgilise potentsiaali väärtuse ning nende vahel mõjuvad tõukejõud on tugevamad atomaarsetest tõmbejõududest. Käesolevas töös on üritatud saavutada grafeeni pinna katmist ühtlase nanoteemantkihiga ning ka selles etapis on zeeta potentsiaalil oluline roll. Osakesed kinnituvad aluspinnale edukalt siis, kui nende zeeta potentsiaalid on erimärgilised. Aluspinna, nagu ka nanoteemantide, zeeta potentsiaali on võimalik vajadusel muuta, kasutades erinevate gaaside plasmatöötlust.

# **Eksperimentaalne osa**

## **Nanoteemantide töötlus**

### **Töötlus ultrahelivannis**

Nanoteemantide kolloidne stabiilsus on seda suurem, mida väiksemaid teemante on lahuse valmistamisel kasutatud. [5] Katsetes kasutatud teemandid olid esialgu läbimõõduga 100 kuni 140 nm, kuid ajapikku olid lahuses moodustunud neist aklomeraadid, seega oli paremate tulemuste saavutamiseks vajalik nende algseteks 100 kuni 140 nm läbimõõduga teemantosakeste lõhkumiseks, mida on võimalik saavutada kasutades ultrahelivanni. [5] Vesilahuses nanoteemante sisaldavat konteinerit hoiti ultrahelivannis 15 minutit.

### **Plasmatöötlus**

Nanoteemantide zeeta potentsiaali suurendamiseks metanoolilahuses ning nende mõõtmete vähendamiseks kasutati plasmatöötlust. Eelnevalt vesilahuses olnud nanoteemandid eraldati lahusest kuivatamise teel ja töödeldi seejärel hapnikuplasmaga 15 minutit ning valmistati uus lahus kasutades disperseerimisvedelikuna metanooli. Põhjuseid metanoolilahuse eelistamiseks vesilahusele on mitmeid, esiteks oli kasutatav metanool väga puhas, mis tagab lahuse kõrgema stabiilsuse ning teiseks on metanooli aurustumisaeg kordades lühem kui veel, seega ei jõua vedelikutilgas olevad teemantkuulid kuivamise ajal aklomeraate moodustada ning on suurem tõenäosus saavutada nanoteemantide ühtlane jaotus katseobjektile. Nii nanoteemantide kui ka järgnevas punktis kirjeldatava grafeeni plasmatöötlus viidi läbi Tartu Ülikooli Füüsikainstituudis asuva Diener Electronic Plasma Surface Technology Femto seadmega.

### **Grafeeni töötlus**

Grafeeni, nagu ka grafiidi pind on hüdrofoobne, kuid seda on efektiivselt võimalik vähendada plasmatöötlusega. Grafeeni ettevalmistamisel nanoteemante sisaldava lahusega katmiseks töödeldi seda 30 sekundit hapnikuplasmaga. Plasmatöötlus kõrvaldas hüdrofoobsuse ja andis ühtlasi katseobjekti pinnale positiivse laengu. Plasmatöötluseks

kulunud aeg oli valitud nii, et grafeeni pinda võimalikult vähe kahjustades soovitud efekt siiski avalduks. Kuna grafeen on väga õhuke, on seda plasmatöötlusega väga lihtne kahjustada ja juba mõne minuti pikkuse töötlemisajaga täielikult hävitada. Kahjustusi ei õnnestu paraku täielikult vältida ka väga lühikese plasmatöötlusaja valimisel, mistõttu plasmatöötluse läbinud katseobjektidel võis leida piirkondi, kus grafeen oli aluspinnalt osaliselt eemaldunud.



**Joonis 3:** Veetilk grafeeni pinnal enne ja pärast plasmatöötlust

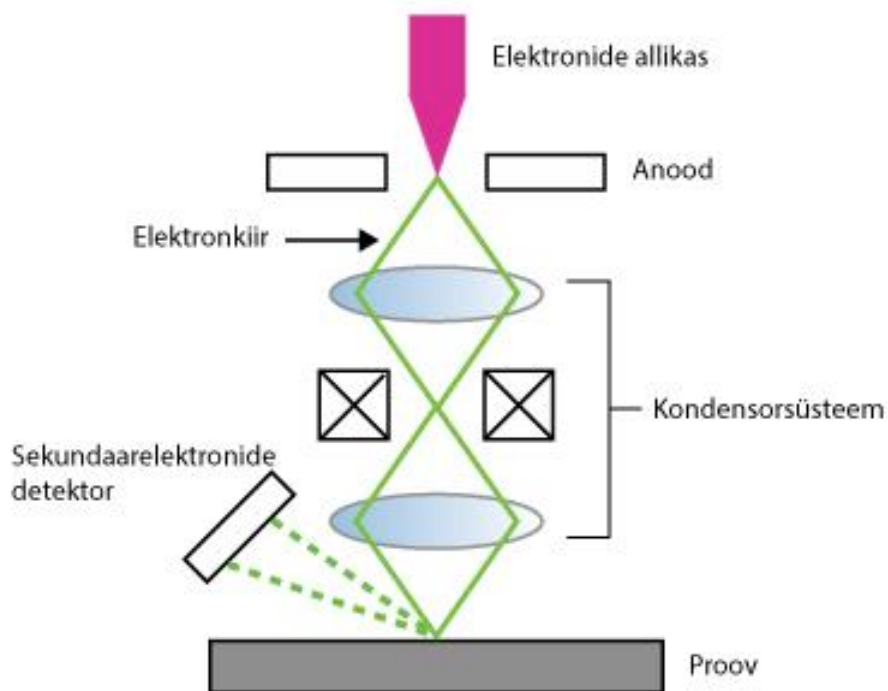
## Objektide valmistamine

Võimalikult ühtlase katvuse saavutamiseks ja kuivamisel aklomeraatide tekke vältimiseks kasteti plasmatöötluse läbinud grafeenitükk töödeldud teemantide ja metanooli lahusesse, seejärel tõmbusid teemantosakesed pinnalaengute erinevuse tõttu grafeeni poole ja kinnitusid grafeeni pinnale. Objekte hoiti lahuses 5 minutit. Valmistatud objektidest läks lõplikke mõõtmiste jaoks kasutusse neli - kaks Moskvas valmistatud ning kaks Tartus valmistatud grafeenil. Grafeenitükkide pinnal olid mikromarkeeringud, mille abil oli hiljem võimalik optiliste vaatluste ajal orienteeruda.

## Skanneeriv elektronmikroskoop (SEM)

Skanneeriv elektronmikroskoop (edaspidi SEM) on mikroskoop, mis kasutab kujutise saamiseks valgusallika asemel fokuseeritud elektronide kiirt. Elektronide ainelt hajumise tulemusena tekkinud signaalid tõlgendatakse ümber ruumiliseks pildiks.

SEMil on optilise mikroskoopia ees mitmeid eeliseid. SEMil on suurem teravussügavus, parem resolutsioon lubab täpsemalt vaadelda ka üksteisele väga lähedal asuvaid objekte ning kuna SEM kasutab vaatluseks elektrone (valgusfootonite asemel) võimaldades viimasega saavutada mitu suurusjärku suurema kujutise lahutuse kui optilise mikroskoobiga. SEM koos analüütiliste lisadetektoritega (energiadispersiivne röntgenspektroskoopia analüüsisüsteem e. EDX) võimaldab saada teavet uuritava pinna topograafia, morfoloogia ja koostise kohta, mis teeb temast ühe mitmekülgsema ja laialdasemat kasutust leidva tööriista nii bioloogias, füüsikas, materjaliteaduses ja meditsiinis.

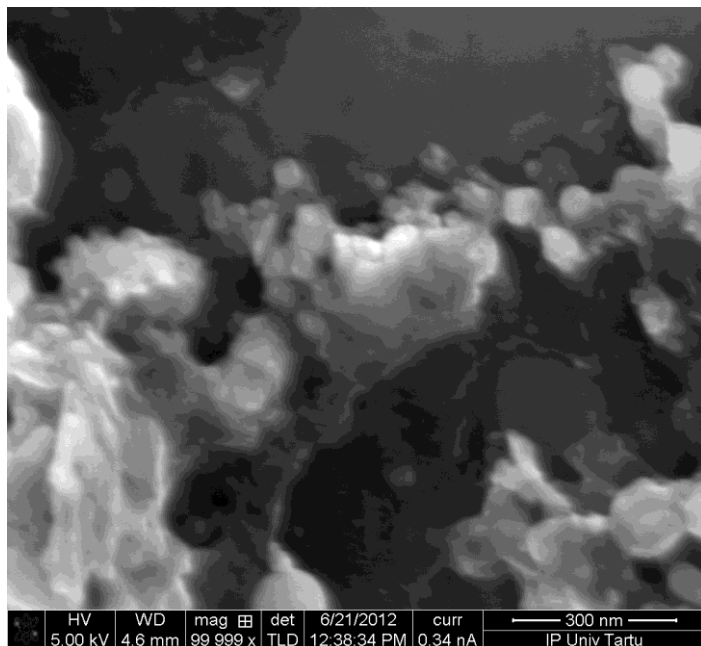


**Joonis 4:** SEM ehitus

Kujutise saamiseks fokuseeritakse kõigepealt elektronide kimp magnetvälja abil punktiks läbimõõduga 0.4 kuni 5 nm vastavalt vajadusele. Saadud kiir suunatakse skanneerimispoolide abil objektile ning uuritav ala skanneeritakse rida realt läbi. Objektini jõudnud elektronid hajuvad aine aatomitelt. Vaadeldavad objektid peavad kujutise

saamikseks olema elektrit juhtivast materjalist või sellise materjaliga kaetud ning elektriliselt maandatud, et vältida elektrostaatiliste laengute kogunemist pinnale.

Käesolevas töös saadi infot grafeeni katmise edukuse kohta just kasutades primaarselt SEMi uuringuid. Vaatluses keskenduti piirkondadele, kus on võimalik näha nii grafeeni kui grafeeni aluspinda, et teha kindlaks, kas nanoteemandid kinnituvad tõesti eelistatult grafeenile. Käesolevas töös kasutati SEM vaatluste jaoks Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis asuvat elektronmikroskoopi Helios Nanolab 600.

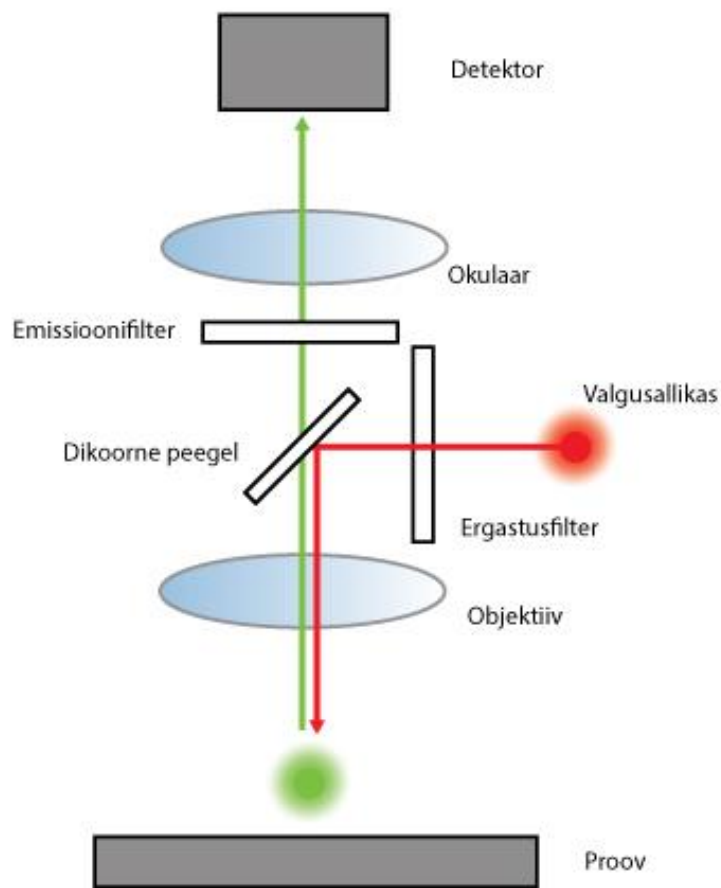


**Joonis 5:** Katseobjektile tekkinud nanoteemantide aklomeraadid, SEM kaamera pilt (100 000x suurendus)

## Optiline mikroskoopia

Optilised vaatlused teostati fluorestsentsmikroskoobiga. Fluorestsentsmikroskoop on optiline mikroskoop, mis võimaldab uurida objektide omadusi kasutades lisaks valguse peegeldumisele ja neeldumisele ka objektide fluorestsentsi ja fosforestsentsi. Kui tavaliste mikroskoobi vaatluste korral tekib uuritava objekti kujutis objektile resonantselt hajunud valguse toimetel, siis fluorestsentsmikroskoobis kasutatakse illumineerivat valgust objektis fotoluminestsentsi tekitamiseks ning jälgitakse objektilt lähtuvat luminestsentskiirgust. Ergastusallikana kasutatakse kas filtreeritud laia kiirgusspektriga lampe või LEDd. Samuti on levinud laserergastuse kasutamine. Tekkivat suurendatud kujutist on võimalik läbi filtri optiliselt vaadelda. Filtri kasutamine on vajalik, filtreerimaks kujutisest hajunud ergastav

kiirgus, mis on ergastatud fotoluminestsentsist oluliselt intensiivsem.



**Joonis 6:** Fluorestsentsmikroskoobi ehitus

N-V tsentrite ergastamiseks kasutati DPSS laserit lainepikkusega 532 nm. Objekte vaadeldi fluorestsentsmikroskoobi all 50x suurendusega objektiiviga. Saadud pildid registreeriti Andor Ixon CCD kaameraga. Kui nanoteemandid on ühtlaselt jaotunud, siis fluorestsentsipilti ei teki, kuna üksiku NV-tsentri luminesentsi on väga raske detekteerida. Antud töös oli luminesents jälgitav piirkondades, kus teemandid olid aklomereerunud.

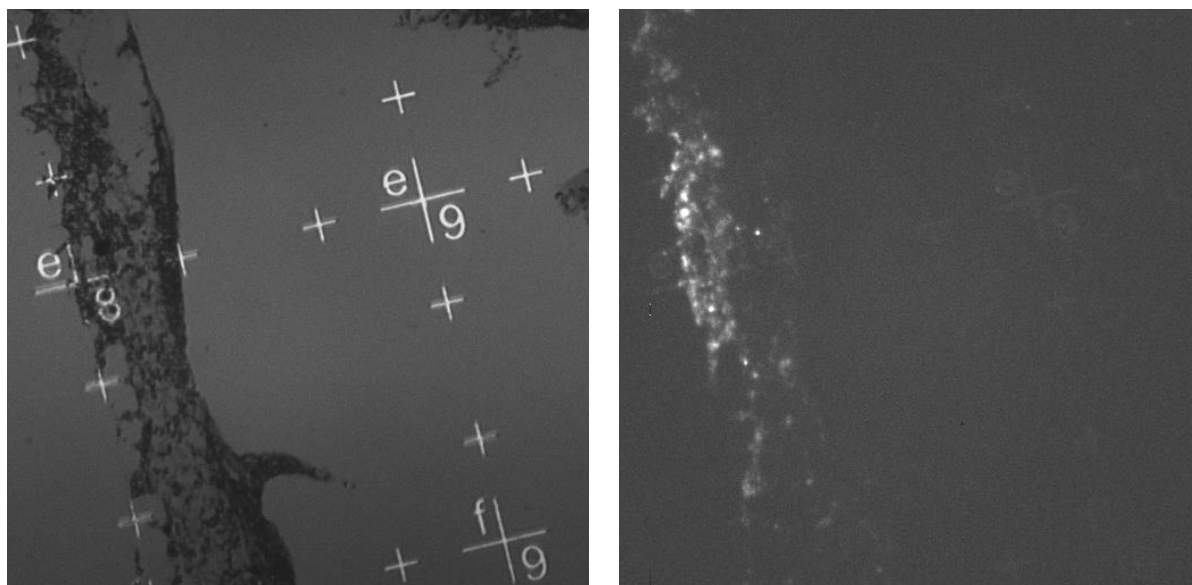
# Katsetulemused ja analüüs

## Nanoteemantide eelistatud paiknemine

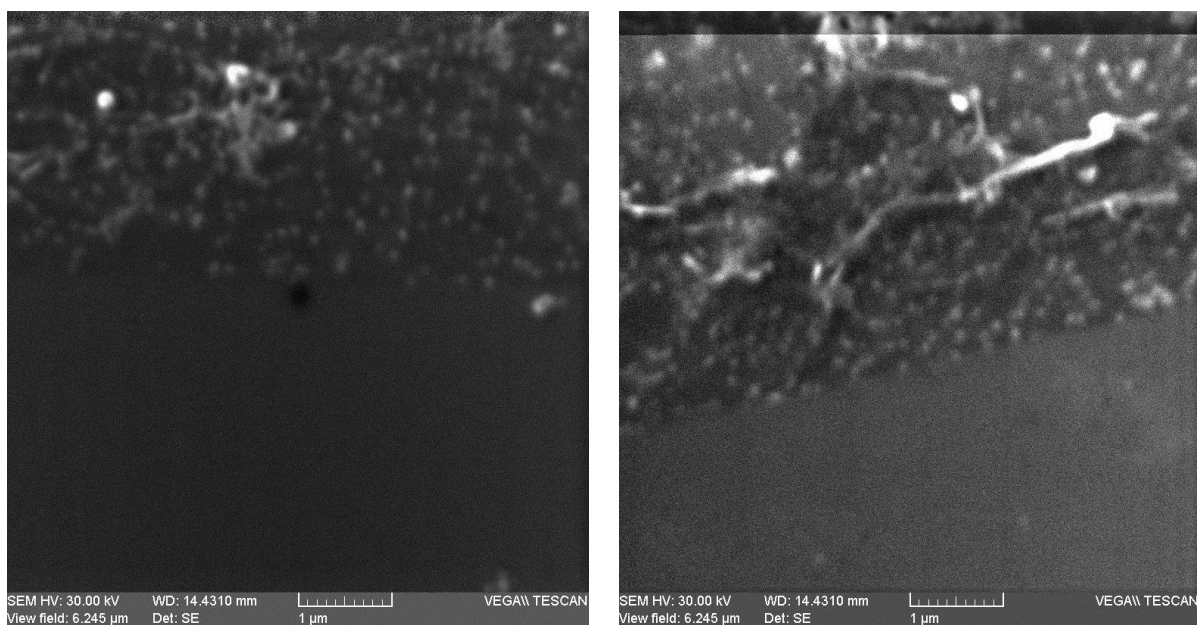
Kõiki katseobjekte vaadeldi fluorestsentsmikroskoobi all ja saadud tulemustest salvestati pildid. Uuritavad piirkonnad objektidel valiti nii, et oleks näha nii terveks jäänud grafeeni pind kui ka tekkinud kahjustused. Objekte vaadeldi kõigepealt mikroskoobi tavarežiimis, et leida edasisteks vaatlusteks sobivaid piirkondi, seejärel ergastati objekte laserkiirgusega ning jäädvustati selle tulemusena tekkinud fluorestsentspilt. Kahe samas piirkonnas jäädvustatud pildi kõrvutamisel on võimalik näha, milline on korrelatsioon grafeeni tekstuuri ja nanoteemantide paiknemise vahel. (Joonis 7) Kuigi kogu pind kaeti ilmselt peaaegu ühtlaselt nanoteemantidega, ei ole fluorestsents lihtsalt detekteeritav. Väiksemates teemantosakestes on N-V tsentreid vähem, seega on ka eralduv kiirgus nõrgem ning seda on raskem detekteerida, seetõttu ei ole fluorestsentspildil ühtlaselt kaetud alad optiliselt eristuvad. Selgelt on märgata moodustunud aklomeraate (intensiivsemad luminesentsi piirkonnad) ning nendest eralduvat luminesentsi, kuna tegemist on suuremate teemantikogumitega, mille kiirgust on lihtsam detekteerida. Teine põhjus võib olla mittekiirgusliku energiaülekanne väiksemas tõenäosuses grafeenile teemantikogumike suuremate mõõtmete tõttu. Katsetulemuste vaatlusel selgub, et selliste kogumite paiknemine on iseloomulik just grafeeni rebenenud ja mõranenud piirkondadel.

Peamine põhjus, miks nanoteemandid just grafeeni defektsetes piirkondades aklomeraate moodustavad, on ilmselt tingitud sellest, et plasmatöötamise käigus kontseentreerub elektriväli tõenäoliselt defektide teravamatele servadele ning muudab need keemiliselt aktiivsemaks, mistõttu kujuneb neis piirkondades ka suurem zeeta potentsiaali väärtus, soodustades nanoteemantide kinnitumist defektsetele piirkondadele. Grafeeni pinnatöötlus oli edukas ning katsetulemustest võib näha, et lisaks sellele, et nanoteemandid kinnitusid eelistatult defektidele, kinnitusid nad ka eelistatult grafeenile, mitte alusele, millele grafeen oli kasvatatud. Kirjeldatud tulemus avaldub väga selgelt grafeeni serva SEM vaatlustest. (Joonis 8)





**Joonis 7:** Nanoteemantidega kaetud grafeeni pind optilise mikroskoobi all (a) ning sama asukoht objektil fluorestsentsmikroskoobi all ergastatuna 532 nm laserergastusega (b)



**Joonis 8:** SEM vaatlustest salvestatud pildid grafeeni servadelt

## Nanoteemantide kiirguspilt

Optiliste vaatluste käigus ilmnes, et erinevalt algsetest ootustest ei ole märgata üksikute nanoteemantide N-V tsentrite kiirgust. Kasutatavate nanoteemantide mõõtmed on küll väga väikesed ning seetõttu on nendes paiknevate N-V tsentrite kiirgust keeruline vaadelda, ent eelnevate katsete käigus ei ole see probleemiks olnud, lisaks peaks nanoteemantide suurem kontsentratsioon grafeenil tegema nende kiirguse järgi leidmise lihtsamaks. Eeldasime, et grafeeni pinnal on näha variatsioonidega kiirguspilti, kus luminesentsi intensiivsus muutub vastavalt sellele, kas tegemist on defektse või terve grafeeniga, praktikas aga selgus, et kiirgust on võimalik vaadelda vaid defektide servadesse tekkinud aklomeraatidelt.

Sellel tulemusel võib olla mitmeid põhjuseid. Esiteks võib järeldada, et tekkinud aklomeraadid on oma mõõtmetelt üksikutest nanoteemantidest tunduvalt suuremad ning kuna need sisaldavad endas ühtlasi rohkem N-V tsentroid, on nendest pärinev kiirgus kergemini detekteeritav. Teise hüpoteesi kohaselt peitub saadud kiirguspildi põhjus grafeeni enda omadustes ning toimub mittekiirguslik energia ülekanne, mille tulemusena grafeeni pinnaga otseses kontaktis olevate teemantosakeste N-V tsentrite luminesents kustutatakse. Selle tulemusena teemandid enam ei kiirga või kiirgavad nii nõrgalt, et meil ei ole võimalik nende kiirgust detekteerida.

## Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli testida nanoteemantide sobivust ja efektiivsust grafeeni defektide optilisel visualiseerimisel. Selleks katsetati grafeeni pinna nanoteemantide monokihiga katmist, kasutades selleks mõlema aine zeeta potentsiaali kontrolli ja modifitseerimist plasmatootluse abil. Katseobjekte vaadeldi tulemuste saamiseks fluorestsentsmikroskoobi ning SEMiga, mis andsid vastavalt ülevaate piirkondadest, kus nanoteemantides asuvad N-V tsentrid luminesseeruvad ning millises ulatuses on grafeeni pind nanoteemantidega kaetud.

Katsetulemustest võib järeldada, et grafeeni pinna katmisel nanoteemantidega monodispersiooni saavutamine oli mõnel juhul edukas, samuti oli selgelt vaadeldav nanoteemantide eelistatud paiknemine defektsetes piirkondades grafeenil. Nimelt esines nanoteemantidel kalduvus defektide läheduses moodustada aklomeraate. Fluorestsentsmikroskoobi vaatlustest selgus, et monodispergeerunud nanoteemantide N-V tsentrite kiirgust ei ole võimalik detekteerida, küll aga on nähtav kahjustuste ümbruses paiknevate teemantikobarate N-V tsentrite luminesstsents. Tõenäoliselt on üheks põhjuseks grafeeni pinna enda kalduvuses luminesstsentsi kustutada, mistõttu monodispergeeritud nanoteemantidest, mis on otseses kontaktis grafeeni pinnaga, ei ole võimalik luminesstsentsi detekteerida.

Saadud tulemused kinnitavad, et kuigi grafeeni pinna defektide selektiivne markeerimine nanoteemantide abil on võimalik, on selle meetodiga raske saada optilist tagasisidet viimaste paiknemise kohta.

## Summary

### Visualization of defects in graphene using nanodiamonds

The purpose of this work was to test the compatibility and effectivity of using nanodiamonds for visualizing defects on graphene. The surface of graphene was coated in a monodispersed layer of nanodiamonds utilizing zeta potential of both materials. The zeta potential was modified and controlled using plasma treatment. The objects were examined under fluorescence microscope and scanning electron microscope, which allowed us to obtain an overview of the regions, where the luminescence from the N-V centers in nanodiamonds was detected and how much of the graphene was covered in nanodiamond respectively.

We can conclude that the monodispersion of nanodiamonds on graphene was somewhat successfully obtained, a distinct preference for nanodiamonds to collect on the defected areas of graphene was also observed, where said particles tended to form agglomerates. From the observations via fluorescence microscope we gathered that it was not possible to detect the emission from N-V centers of nanodiamonds that were monodispersed, the luminescence from agglomerates near the defects was however observable. This is probably due to the fact that graphene itself has a tendency to quench luminescence, therefore it is not possible to detect it from the monodispersed layer, which is in direct contact with the graphene surface.

From this work we can conclude that while it is possible to visualize the surface defects of graphene via nanodiamonds, the position of the nanodiamonds on graphene is hard to determine optically.

1. The properties and applications of nanodiamonds (Mochalin, V. J; Shenderova, O; Ho, D; Gogotsi, Y) *Nature Nanotechnology* 7, 11–23 (2012)
2. Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles (Hees, J.; Kriele, A.; Williams, O.A.) *Chemical Physics Letters* 509, 12-15 (2011)
3. Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers (Fu, C.-C et. al.) *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, issue 3, 727-732 (2006)
4. N-V-centers in diamond. Part I. General information, fabrication, technology, and the structure of the spectrum (Tsukanov A. V.) *Russian Microelectronics* vol. 41, no. 2, 91-106 (2012)
5. Colloidal stability of modified nanodiamond particles (Gibson, N et. al.) *Diamond and related materials* 18, 620-626 (2009)
6. Zeta potential – an introduction in 30 minutes
7. Electric field effect in atomically thin carbon films (Novoselov, K. S.; Geim, A. K. et al.) *Science* 306, 666-669 (2004)
8. Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination (Knieke, C; Berger, A et. al.) *Carbon* 48, 3196-3204 (2010)
9. Structure, Stability and Electronic Properties of Nanodiamonds (Galli, G.) *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties, Carbon Materials: Chemistry and Physics Volume 3*, 37-56 (2010)
10. Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite (Li, Z.; Wang, Y. et. al.) *Nature Materials* 12, 925–931 (2013)
11. Structural Defects in Graphene (Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A.V.) *ACS Nano* 5, 26-41 (2011)
12. Energetics, structure, and long-range interaction of vacancy-type defects in carbon nanotubes: Atomistic simulations (Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A.V.; Nordlund, K.) *Phys. Rev. B* 74 (2006)
13. Defect-Induced Magnetism In Graphene (Yazyev, O. V.; Helm, L.) *Phys. Rev. B* 75 (2007)
14. The electronic properties of bilayer graphene (McCann, E.; Koshino, M.) *Reports on Progress in Physics Volume 76*, 5 (2013)

15. Fluorescence quenching in graphene: A fundamental ruler and evidence for transverse plasmons (Gomez-Santos, G.; Stauber, T.) *Phys Rev B* 84 (2011)
16. Highly Efficient Fluorescence Quenching with Graphene (Kasry, A.; Ardakani, A. A. et al.) *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 2858-2862 (2012)
17. Fluorescence quenching of CdSe quantum dots on graphene (Guo, X. T.; Ni, Z. H. et al) *Applied Physics Letters* 103, 201909 (2013)
18. Synergistic Interaction between Substrate and Seed Particles in Ultrathin Ultrananocrystalline Diamond Film Nucleation on SiO<sub>2</sub> with Controlled Surface Termination (Lee, H.-J.; Jeon, H.; Lee, W.-S.) *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 9180–9188 (2012)
19. Energy transfer from a single nitrogen-vacancy center in nanodiamond to a graphene monolayer (Liu, X.; Wang, G. et al) *Applied Physics Letters*, 101, 233112 (2012)

**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina,

Anne-Mai Pall

(*autori nimi*)

(sünnikuupäev:

20.05.1991

)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
„Defektide visualiseerimine grafeenis nanoteemantide abil“,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on

PhD Sven Lange

(*juhendaja nimi*)

,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 26.05.2015 (*kuupäev*)